



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|--|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 27/224, C04B 38/00 | | (11) Numéro de publication internationale: WO 98/30328 |
| A1 | | (43) Date de publication internationale: 16 juillet 1998 (16.07.98) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00030 (22) Date de dépôt international: 9 janvier 1998 (09.01.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/00425 13 janvier 1997 (13.01.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): PECHINEY RECHERCHE [FR/FR]; 10, place des Vosges, La Défense 5, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BALUAIS, Gérard [FR/FR]; 225, rue du Bourg, F-38140 La Murette (FR). OLLIVIER, Benoist [FR/FR]; 6 à 8, rue Grenette, F-38500 Voiron (FR). (74) Mandataire: MAURICE, Daniel; Péchiney, 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cedex 03 (FR). | | (81) Etats désignés: AU, BR, CA, JP, KR, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |

(54) Title: CATALYST SUPPORT WITH BASE OF SILICON CARBIDE WITH HIGH SPECIFIC SURFACE AREA IN GRANULATED FORM HAVING IMPROVED MECHANICAL CHARACTERISTICS

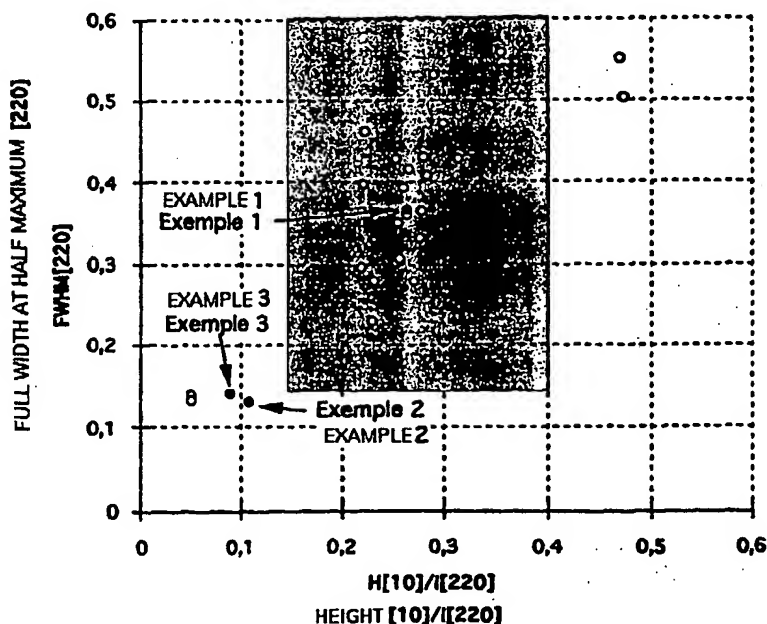
(54) Titre: SUPPORT DE CATALYSEUR A BASE DE CARBURE DE SILICIUM A SURFACE SPECIFIQUE ELEVEE SOUS FORME DE GRANULE AYANT DES CARACTERISTIQUES MECANQUES AMELIOREES

(57) Abstract

The invention concerns a catalyst support in granulated form, with a SiC β base, of high specific surface area and having improved mechanical characteristics characterised in that its porosity comprises essentially pores ranging between 0.001 and 1 μ m and in that it has a crystallinity defined by: a breadth at half height of the X-ray diffraction lines corresponding to the plane [2 2 0] of crystallites of SiC β ranging between 0.15 and 0.60°, angle 2 θ of Bragg's law; a two-dimensional peak height [1 0] corresponding to directions [1 0], over the peak integrated intensity of plane [2 2 0] ranging between 0.15 and 0.40.

(57) Abrégé

Support catalytique sous forme granulée, à base de cristallites de SiC β , de surface spécifique élevée et ayant des caractéristiques mécaniques améliorées caractérisées en ce que sa porosité comprend essentiellement des pores compris entre 0,001 et 1 μ m et qu'il a une cristallinité définie par: une largeur à mi-hauteur des raies de diffraction X correspondant au plan [2 2 0] des cristallites de SiC β comprise entre 0,15 et 0,60°, and 2 θ de la loi de Bragg, une hauteur du pic bidimensionnel [1 0] correspondant aux directions [1 0], rapportée à l'intensité intégrée du pic du plan [2 2 0] comprise entre 0,15 et 0,40.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakhstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

**SUPPORT DE CATALYSEUR A BASE DE CARBURE DE SILICIUM A SURFACE
SPECIFIQUE ELEVEE SOUS FORME DE GRANULE AYANT DES
CARACTERISTIQUES MECANQUES AMELIOREES**

5

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un support de catalyseur à base de carbure de silicium à surface spécifique élevée sous forme de particules ayant des caractéristiques mécaniques améliorées grâce à un taux de cristallinité amélioré.

10

ETAT DE LA TECHNIQUE

Il est connu du brevet FR 2657603 l'obtention de supports de catalyseur, en particulier en SiC, à surface spécifique élevée (supérieure à 15 m²/g) provenant d'une première famille de pores de diamètre moyen compris entre 1 et 100 µm permettant au gaz d'avoir accès à une deuxième
15 famille de pores de diamètre moyen inférieur à 0,1 µm responsable de la surface spécifique et de l'activité catalytique.

Ce support est obtenu par mélange d'une poudre de Si ou d'un de ses composés réductibles dans une résine organique polymérique ou polymérisable avec éventuellement des adjuvants, mise en
20 forme du mélange, réticulation et polymérisation de la résine, obtention d'un squelette poreux de carbone et de Si ou de son composé par carbonisation en atmosphère non oxydante à une température située entre 500 et 1000°C, et enfin carburation du Si à une température comprise entre 1000 et 1400°C toujours sous atmosphère non oxydante.

Il est connu également du brevet FR 2684091 d'obtenir un carbure métallique, en particulier de Si, en faisant réagir, dans un four sous un courant de gaz inerte à pression atmosphérique, un mélange de carbone ayant une surface spécifique d'au moins 200 m²/g et d'un composé volatil Si à une température comprise entre 900 et 1400°C pour réduire et carburer ledit composé. Avec un charbon actif, dont la porosité comporte des macropores entre nodules de diamètre moyen de 2 à
25 5 µm, des mésopores entre particules de diamètre moyen de 0,003 à 0,005 µm et une microporosité des particules de diamètre moyen de 0,0005 et 0,015µm, on obtient un carbure dont la macroporosité a été conservée, la taille des mésopores a été multipliée approximativement par 3 et la microporosité a disparu.
30

Le brevet FR 2684092 décrit une mousse de SiC obtenu par un procédé du même type que le précédent, par réaction d'un composé volatil du Si sur une mousse de carbone activée. Cette mousse de carbone activée peut résulter d'une mousse de polyuréthane renforcée par imprégnation à l'aide d'une résine et durcissement de la résine, la mousse renforcée étant ensuite carbonisée pour donner la mousse de carbone qui est alors activée.

La mousse de carbure obtenue a une surface spécifique d'au moins 20 m²/g grâce en particulier à des macropores comportant des arêtes dont les longueurs peuvent varier de 50 à 500 µm et principalement à des mésopores dont le diamètre, comme précédemment, a été multiplié par un facteur approximatif de 3 par rapport à celui des pores de la mousse de carbone activée qui sont compris entre 0,002 et 0,02 µm.

Sa masse spécifique est comprise entre 0,03 et 0,1 g/cm³.

Il est enfin connu du brevet FR 2705340 un procédé d'obtention de mousse de carbure de silicium comme support de catalyseur s'apparentant au procédé du premier brevet cité ci-dessus FR 2657603. Il consiste à partir d'une mousse de polyuréthane, à l'imprégner par une suspension de Si dans une résine organique oxygénée, à polymériser la résine, à carboniser simultanément la mousse et la résine entre 250 et 1000°C sous atmosphère inerte et à carburer le Si jusqu'à une température comprise entre 1300 et 1400°C toujours sous atmosphère inerte.

La mousse support de catalyseur a une surface spécifique supérieure à 10 m²/g, avec une porosité bimodale comprenant des macropores dont le diamètre moyen est compris entre 100 et 150 µm et des mésopores entre 0,0275 et 0,035 µm.

Par ailleurs, il est décrit une mousse pouvant être utilisée comme filtre de moteur diesel, qui n'a conservé que les macropores, entre 100 et 150 µm et dont la mésoporosité est très faible, après que la carburation ait été faite à une température finale plus élevée comprise entre 1300° et 1600°C.

Les supports de catalyseurs décrits ci-dessus peuvent être utilisés sous forme de granulé en particulier dans des réactions catalytiques en chimie ou pétrochimie, par exemple hydrogénation, déshydrogénation, isomérisation, décyclisation des hydrocarbures avec de bons résultats.

Cependant au cours de leur utilisation industrielle ces supports particuliers sont soumis à des contraintes mécaniques importantes dues par exemple au fait qu'ils sont utilisés sous forme de lits ou qu'ils sont manipulés ou stockés à répétition.

- 5 Ainsi la demanderesse a recherché à améliorer les caractéristiques mécaniques de ces supports sous forme de granulés pour faire face aux contraintes évoquées ci-dessus sans nuire à leurs propriétés catalytiques.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

- 10 L'invention est un support catalytique sous forme granulée, à base de cristallites de $\text{SiC}\beta$, de surface spécifique élevée, typiquement d'au moins $5\text{m}^2/\text{g}$, et ayant des caractéristiques mécaniques améliorées, caractérisé en ce que sa porosité comprend essentiellement des pores de diamètre moyen compris entre $0,001$ et $1\text{ }\mu\text{m}$, de préférence $0,5\text{ }\mu\text{m}$, et qu'il a une cristallinité définie par :

15

- une largeur à mi-hauteur des raies de diffraction X correspondant au plan $[2\ 2\ 0]$ des cristallites de $\text{SiC}\beta$ comprise entre $0,15$ et $0,60^\circ$, angle 2θ de la loi de Bragg,
- une hauteur $h\ [1\ 0]$ du pic bidimensionnel correspondant aux directions $[1\ 0]$, rapportée à l'intensité intégrée du pic du plan $[2\ 2\ 0]$ comprise entre $0,15$ et $0,40$.

20

Ce type de mesures est connu et a été pratiqué d'après les méthodes décrites par :

- (1) P.J.Schiels : Testing a thermostistical theory of stacking fault abundance and distribution in silicon carbide using XRPD, HRTEM and NMR
PhD thesis, Arizona State University, 1994
- 25 (2) MMJ Treacy, JM Newsam and MW Deem : A general recursion method for calculating diffracted intensities from crystals containing planar faults. Proc Roy Soc London, A433, 499-520 (1991).

30

La largeur à mi-hauteur des raies $[2\ 2\ 0]$ des cristaux cubiques de $\text{SiC}\beta$ est donnée en degrés 2θ correspondant généralement au rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\text{CuK}\alpha$); elle est représentative de la taille des domaines cohérents des cristallites du produit.

Les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction sont typiquement déterminées avec les conditions de mesure suivante: fentes d'entrée et de divergence de 1° , fentes de réception de

0,06°. Les hauteurs à mi largeur citées ci-dessus ne sont pas corrigées de l'élargissement instrumental.

Pour des valeurs de largeur à mi-hauteur inférieures à la limite de 0,15°, la taille des cristallites devient trop importante, la surface spécifique du support disparaît, et la tenue mécanique des granulés décroît fortement.

Une explication de cette perte de tenue mécanique pourrait être qu'il y a un manque de liens entre les particules de SiC provenant de ce que, au cours du traitement thermique qui sera vu plus loin, le squelette de carbone servant de lien n'a pas été transformé en SiC, mais au contraire aurait été transformé en partie en CO pour réagir avec les grains de Si dispersé dans ledit squelette.

Pour des valeurs supérieures à 0,6°, correspondant à une cristallinité trop faible, la surface spécifique peut être élevée mais la tenue mécanique des granulés est également insuffisante. Dans ce cas l'explication serait que cette insuffisance de tenue mécanique proviendrait d'une taille insuffisante des cristallites de SiC.

La hauteur du pic bidimensionnel rapportée à l'intensité intégrée du pic du plan [2 2 0] notée $[h(10)/I(220)]$ est représentative de la densité des défauts d'empilement dans la structure cubique du SiC.

Quand la hauteur de ce pic est trop faible, la surface spécifique disparaît, et quand elle est trop importante, on constate que la tenue mécanique devient insuffisante, probablement à cause d'un manque de cohérence de l'empilement des cristallites lié à la surface spécifique obtenue.

La surface spécifique des granulés est d'au moins 5 m²/g mais habituellement supérieure à 10 m²/g et pratiquement comprise entre 10 et 50 m²/g.

La densité non tassée des granulés est typiquement comprise entre 0,5 et 0,9 et de préférence entre 0,6 et 0,8.

La taille des granulés peut varier dans une large mesure ; elle est généralement inférieure à 5 mm de diamètre pour que le support soit efficace, et supérieure à 0,4 mm pour fournir un bon accès du flux traité aux particules et minimiser les pertes de charge.

La tenue mécanique améliorée est mesurée par la résistance à l'écrasement et se situe généralement entre 1 et 20 MPa, et de préférence supérieure à 10 MPa, test dit « Bulk Crushing Strength ». Ce test, effectué selon la norme ASTM D 4179-88a, consiste à placer une masse déterminée d'échantillon dans une éprouvette métallique de dimensions normalisées. On soumet
5 cet échantillon à un effort de compression croissant par palier, au moyen d'un piston actionné par une presse mécanique.

Les fines produites aux différentes pressions sont séparées par tamisage et pesées.

La résistance à l'écrasement correspond à la pression pour laquelle 0,5% de fines sont produites.

10 Cette valeur est obtenue par interpolation sur un graphique établi à partir des taux de fines obtenus aux diverses pressions.

Pour obtenir le support de catalyseur à base de SiC selon l'invention on peut opérer de la façon suivante, dérivée du procédé du brevet FR 2657603 cité plus haut.

15

On part d'une résine thermodurcissable à fort taux de carbone comportant de préférence de l'oxygène avec un pourcentage massique d'oxygène d'au moins 15%, par exemple du type furfurylique (taux d'oxygène d'au moins 25%), phénolique, carboxylique..., à laquelle on ajoute de la poudre de Si et avantageusement de la poudre de carbone activé ayant en général une
20 surface spécifique supérieure à 10 m²/g ou mieux à 40 m²/g ; on peut également y ajouter des additifs du type réticulant (0,5 à 10% poids par rapport à la résine), porogène, plastifiant, lubrifiant, par exemple organique ou même l'eau, solvant polaire ou non polaire, le réticulant contribuant en particulier à l'obtention d'un bon rendement en carbone lors du traitement thermique.

25

La résine peut être remplacée par du brai.

La poudre de Si a une granulométrie moyenne typiquement inférieure à 500 µm, de préférence compris entre 0,1 et 100 µm.

30 Le Si peut être au moins en partie remplacé par SiO₂ par exemple des fumées de silice, qui sont les résidus de la fabrication du Si et qui sont constituées essentiellement de SiO₂ amorphe.

Le mélange est mis en forme, par exemple par extrusion, pour lui assurer une homogénéité et une densité suffisante.

On élimine par chauffage les éventuels adjuvants et réticule ou durcit la résine ou le brai jusqu'à 250°C avec une durée de traitement en général supérieure à 20 mn.

- 5 Il est important de soigner la réticulation ce qui permet d'améliorer le rendement en carbone par un étuvage suffisamment long.

Typiquement on peut porter la température de 120 °C à 200 °C sur une durée comprise entre 15 min et 1 h et maintenir un palier 200 ± 20 °C pendant une durée comprise entre 1 et 2 h.

10

On traite thermiquement en une seule étape sous atmosphère légèrement oxydante par rapport au Si, du type CO à une température comprise entre 1300 et 1450°C pour carboniser les matières organiques et obtenir le carbure, éventuellement après réduction de SiO₂, les réactions se déroulant toujours en phase solide ou gazeuse, et de préférence comprise entre 1300 et 1400 °C.

15

On peut optionnellement éliminer ensuite le carbone excédentaire par combustion en atmosphère oxydante à une température comprise entre 500 et 1000°C, habituellement vers 700°C.

20

Il est important que le profil thermique soit tel que la phase de carbonisation se déroule rapidement, c'est à dire que la vitesse de montée en température jusqu'à 1000 °C soit comprise entre 1 et 100 °C/min et de préférence entre 20 et 100 °C/min, de façon à augmenter le rendement en carbone et à obtenir un squelette carboné plus dense qui, après transformation en SiC, donnera une meilleure cristallinité permettant d'améliorer la tenue mécanique sans altérer la surface spécifique.

25

On opère avantageusement à pression atmosphérique.

30

Pour obtenir la cristallinité souhaitée, l'atmosphère légèrement oxydante par rapport à Si est réalisée en maintenant une pression partielle de CO comprise entre 1 et 500 mbar. Ce type d'atmosphère permet de transformer le squelette de carbone en SiC et non les grains de Si en SiC et maintenir une surface spécifique élevée tout en obtenant un bon rendement de réaction; ce dernier favorise l'apparition de caractéristiques mécaniques améliorées grâce au fort taux de carbonisation obtenu auparavant.

Les granulés de carbure de silicium peuvent être obtenus dans un four de traitement thermique discontinu ou à passage continu, l'atmosphère contenant le CO pouvant alors circuler à co-courant mais de préférence à contre-courant.

- 5 La durée du traitement thermique est avantageusement comprise entre 15 min et 3 h, de préférence entre 30 min et 1,5 h, en particulier quand le procédé est effectué dans un four à passage continu, le produit restant alors au moins 1 h à 1300 °C ou plus et cette durée étant d'autant plus courte que la température finale est plus élevée (tout en restant inférieure à 1450 °C de préférence 1400 °C, comme cela a été déjà vu).

10

Cette atmosphère est obtenue généralement grâce à l'oxygène contenu dans les matières de départ et sa valeur contrôlée à l'aide d'un courant de gaz inerte, par exemple du type argon.

- 15 Dans ces conditions, pour obtenir un granulé de SiC simultanément à surface spécifique élevée et à tenue mécanique améliorée, avec un taux de transformation du Si d'au moins 95%, il est préférable que la durée du traitement thermique soit d'au moins 20 min (en particulier à 1300°C) et d'au plus 3 h (en particulier à 1450°C).

- 20 On peut également jouer sur le type des matières organiques (par exemple leur teneur en O₂ et leur rendement en carbone qui doit être élevé comme cela a été déjà dit), les proportions du mélange, les conditions de procédé pour améliorer par exemple le rendement en carbone.

Le produit final ne comporte pas de Si résiduel (moins de 0,5% poids détectable par diffraction de rayons X).

25

EXEMPLES

Exemple 1

Cet exemple illustre l'obtention d'un granulé support de catalyseur selon l'invention.

On a mélangé :

- 30 500 g de résine furfurylique
1800 g de Si
860 g de noir de carbone de surface spécifique BET 100 m²/g
25 g de Hexaméthylènetétramine (réticulant)

Ce mélange a été extrudé pour obtenir de petits boudins de 1 mm de diamètre, 3 mm de longueur qui ont été réticulés à 200°C.

- 5 Les particules obtenues ont été portées à 1400°C avec une vitesse de montée en température de 5°C/min sous courant d'argon à pression atmosphérique, dont le débit a été régulé pour maintenir une pression partielle de CO d'environ 10 mbar.

Après carburation complète du Si, le carbone excédentaire a été brûlé à 700°C en atmosphère oxydante.

- 10 Le support catalytique de SiC obtenu a une surface spécifique BET de 10 m²/g.

Le diagramme de diffraction X donne une largeur à mi-hauteur de la raie [2 2 0] de 0,36° et une hauteur normalisée $h(10)/I(220)$ du pic bidimensionnel de 0,26.

- 15 La résistance à l'écrasement est de 14 MPa.

Exemple 2

A titre comparatif il concerne un granulé de surface spécifique élevée, mais ayant des caractéristiques mécaniques insuffisantes.

20

On a mélangé :

500 g résine

1800 g Si

25 g HMT (hexaméthylènetétramine)

- 25 510 g noir de carbone

Il a été réticulé et traité thermiquement comme dans l'exemple 1, à l'exception de la pression partielle de CO qui a été maintenue à 600 mbar.

- 30 Le produit obtenu a une surface spécifique BET de 7,7 m²/g du même ordre que celle du support de SiC obtenu dans l'exemple 1.

Le diagramme de rayons X donne une largeur à mi-hauteur de la raie (2 2 0) de 0,13° et une hauteur normalisée $h(10)/I(220)$ du pic bidimensionnel de 0,11.

35

Sa surface spécifique est acceptable (7,7 m²/g) mais surtout sa résistance à l'écrasement est insuffisante : 0,3 MPa.

Exemple 3

- 5 Cet exemple est également comparatif.

La composition de départ est la même que celle des exemples 1 et 2, mais le noir de carbone a été supprimé.

- 10 Les conditions opératoires sont celles de l'exemple 1, la pression partielle de CO ayant cependant été maintenue à une valeur de 550 mbar.

Le carbone obtenu a une surface spécifique BET de 4,3 m²/g et une résistance à l'écrasement de 0,1 MPa, valeurs qui sont insuffisantes.

- 15 La figure 1 représente un ensemble de résultats situés à l'intérieur et en dehors du domaine de l'invention. En abscisse est donnée la hauteur du pic bidimensionnel h [1 0] rapportée à l'intensité intégrée du pic du plan [2 2 0] et en ordonnée figure la largeur à mi hauteur en degré 2 θ (CuK α) de la raie correspondant au plan [2 2 0] (FWMH = Full Width at Half Maximum).

10
REVENDICATIONS

- 1/ Support catalytique sous forme granulée, à base de cristallites de $\text{SiC}\beta$, de surface spécifique élevée et ayant des caractéristiques mécaniques améliorées caractérisé en ce que sa porosité comprend essentiellement des pores compris entre 0,001 et 1 μm et qu'il a une cristallinité définie par :
- une largeur à mi-hauteur des raies de diffraction X correspondant au plan [2 2 0] des cristallites de $\text{SiC}\beta$ comprise entre 0,15 et 0,60°, angle 2 θ de la loi de Bragg,
 - une hauteur du pic bidimensionnel [1 0] correspondant aux directions [1 0], rapportée à l'intensité intégrée du pic du plan [2 2 0] comprise entre 0,15 et 0,40.
- 2/ Support granulé selon la revendication 1 caractérisé en ce que sa surface spécifique est supérieure à 5m²/g et de préférence à 10m²/g.
- 3/ Support granulé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que sa résistance à l'écrasement est supérieure à 1 MPa.
- 4/ Support granulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que sa densité non tassée est comprise entre 0,5 et 0,9.
- 5/ Procédé pour obtenir le support catalytique de carbure sous forme granulée de l'une quelconque des revendications 1 à 4.
- 6/ Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- mélange d'une résine thermodurcissable ou d'un brai avec au moins une poudre de Si et/ou de SiO_2 , et optionnellement d'additifs,
 - mise en forme du mélange obtenu
 - durcissement de la résine ou du brai
 - traitement thermique sous atmosphère légèrement oxydante, à pression atmosphérique, à une température comprise entre 1300 et 1450°C pour carboniser la résine ou le brai puis optionnellement réduire SiO_2 , et carburer le silicium, les réactions se déroulant toujours en phase solide ou gazeuse.
- 7/ Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le mélange comprend l'un au moins des additifs suivants : carbone activé, réticulant, porogène, plastifiant, lubrifiant, solvant.

- 8/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7 caractérisé en ce que la poudre de Si et/ou de SiO_2 est de la fumée de silice .
- 5 9/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 caractérisé en ce que la pression partielle de CO durant le traitement thermique est comprise entre 1 et 500 mbar.

1 / 1

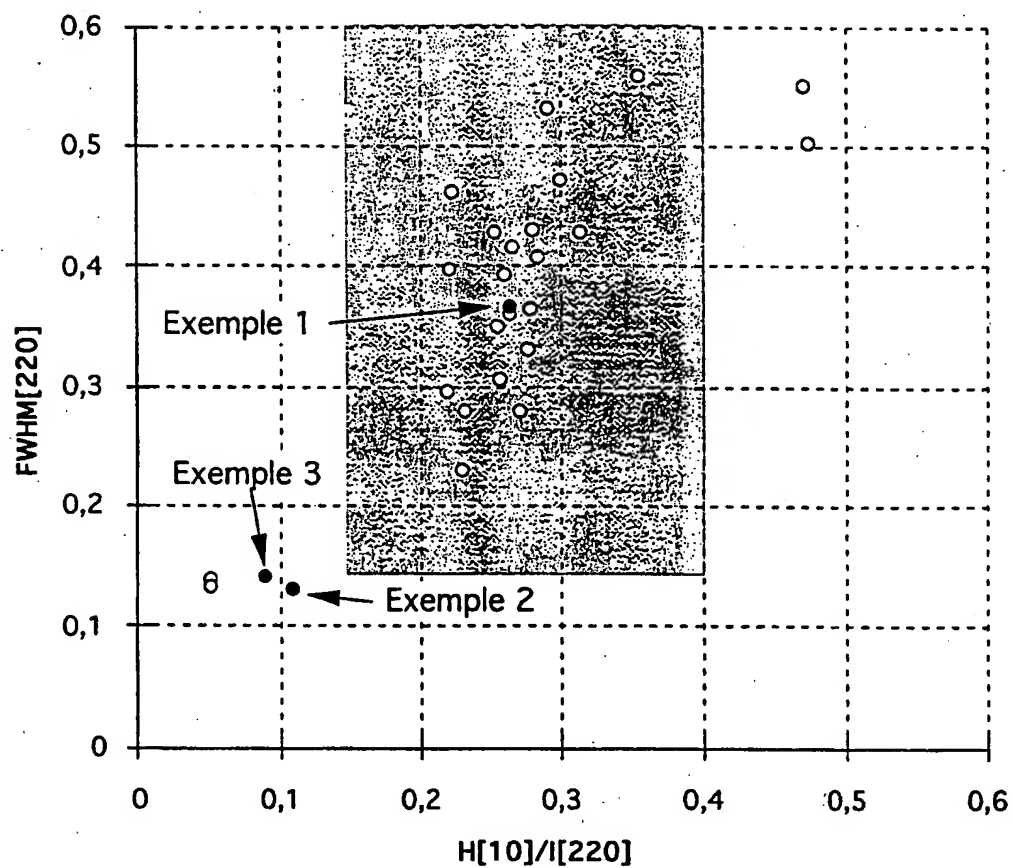


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 98/00030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J27/224 C04B38/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 624 560 A (PECHINEY RECHERCHE) 17 November 1994 & FR 2 705 340 A cited in the application --- | |
| A | EP 0 511 919 A (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE) 4 November 1992 --- | |
| A | EP 0 543 752 A (PECHINEY RECHERCHE) 26 May 1993 & FR 2 684 092 A cited in the application --- | |
| A | DE 35 16 587 A (IBIDEN CO LTD) 5 December 1985 ----- | |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 1998

Date of mailing of the international search report

27/04/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00030

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0624560 A | 17-11-94 | FR 2705340 A | 25-11-94 |
| | | AU 669063 B | 23-05-96 |
| | | AU 6301494 A | 17-11-94 |
| | | BR 9401959 A | 13-12-94 |
| | | CA 2123073 A | 14-11-94 |
| | | FI 942199 A | 14-11-94 |
| | | JP 2633469 B | 23-07-97 |
| | | JP 6321653 A | 22-11-94 |
| | | KR 9711323 B | 09-07-97 |
| | | NO 941745 A | 14-11-94 |
| | | US 5429780 A | 04-07-95 |
| | | US 5449654 A | 12-09-95 |
| | | ZA 9403080 A | 13-01-95 |
| EP 0511919 A | 04-11-92 | FR 2675713 A | 30-10-92 |
| | | CA 2067268 A,C | 30-10-92 |
| | | DE 69223270 D | 08-01-98 |
| | | FI 921902 A | 30-10-92 |
| | | JP 5138043 A | 01-06-93 |
| | | JP 7053240 B | 07-06-95 |
| | | KR 9600024 B | 03-01-96 |
| EP 0543752 A | 26-05-93 | US 5196389 A | 23-03-93 |
| | | FR 2684092 A | 28-05-93 |
| | | AU 655086 B | 01-12-94 |
| | | AU 2853192 A | 27-05-93 |
| | | BR 9204503 A | 22-02-94 |
| | | DE 69208329 D | 28-03-96 |
| | | DE 69208329 T | 04-07-96 |
| | | ES 2083716 T | 16-04-96 |
| | | FI 925292 A | 22-05-93 |
| | | JP 2564234 B | 18-12-96 |
| | | JP 5254816 A | 05-10-93 |
| | | KR 9614906 B | 21-10-96 |
| | | ZA 9208947 A | 17-05-93 |
| DE 3516587 A | 05-12-85 | JP 60255671 A | 17-12-85 |
| | | US 4777152 A | 11-10-88 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Inde internationale No
PCT/FR 98/00030

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J27/224 C04B38/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01J C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | EP 0 624 560 A (PECHINEY RECHERCHE) 17 novembre 1994 & FR 2 705 340 A cité dans la demande | |
| A | EP 0 511 919 A (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE) 4 novembre 1992 | |
| A | EP 0 543 752 A (PECHINEY RECHERCHE) 26 mai 1993 & FR 2 684 092 A cité dans la demande | |
| A | DE 35 16 587 A (IBIDEN CO LTD) 5 décembre 1985 | |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 avril 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thion, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Inde internationale No

PCT/FR 98/00030

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0624560 A | 17-11-94 | FR 2705340 A | 25-11-94 |
| | | AU 669063 B | 23-05-96 |
| | | AU 6301494 A | 17-11-94 |
| | | BR 9401959 A | 13-12-94 |
| | | CA 2123073 A | 14-11-94 |
| | | FI 942199 A | 14-11-94 |
| | | JP 2633469 B | 23-07-97 |
| | | JP 6321653 A | 22-11-94 |
| | | KR 9711323 B | 09-07-97 |
| | | NO 941745 A | 14-11-94 |
| | | US 5429780 A | 04-07-95 |
| | | US 5449654 A | 12-09-95 |
| | | ZA 9403080 A | 13-01-95 |
| EP 0511919 A | 04-11-92 | FR 2675713 A | 30-10-92 |
| | | CA 2067268 A,C | 30-10-92 |
| | | DE 69223270 D | 08-01-98 |
| | | FI 921902 A | 30-10-92 |
| | | JP 5138043 A | 01-06-93 |
| | | JP 7053240 B | 07-06-95 |
| | | KR 9600024 B | 03-01-96 |
| | | US 5196389 A | 23-03-93 |
| EP 0543752 A | 26-05-93 | FR 2684092 A | 28-05-93 |
| | | AU 655086 B | 01-12-94 |
| | | AU 2853192 A | 27-05-93 |
| | | BR 9204503 A | 22-02-94 |
| | | DE 69208329 D | 28-03-96 |
| | | DE 69208329 T | 04-07-96 |
| | | ES 2083716 T | 16-04-96 |
| | | FI 925292 A | 22-05-93 |
| | | JP 2564234 B | 18-12-96 |
| | | JP 5254816 A | 05-10-93 |
| | | KR 9614906 B | 21-10-96 |
| | | ZA 9208947 A | 17-05-93 |
| DE 3516587 A | 05-12-85 | JP 60255671 A | 17-12-85 |
| | | US 4777152 A | 11-10-88 |